

8. Оптические материалы для инфракрасной техники. Справочник / Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер и др. - М.: Наука, 1965. - 336 с.
9. Вишнеvский В. Н., Пашук И. П., Пидзырайло Н. С. и др. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 3159—3161.
10. Васильева Л.А., Горн И.А., Кугасенко О.М. Природа дефектов, возникающих в кристаллах хлористого калия под действием лазерного облучения допороговой интенсивности // Материалы электронной техники. 1998. №4. с.23-26.
11. Биcтанов А.А., Кугасенко О.М., Васильева Л.А. Накопление лазерного поврждения в хлориде калия // Материалы электронной техники. 1998. №3. С. 39-43.
12. Peter F. Braunlich, George Brost, Ansgar Schmid and Paul J. Kelly. The Role of Laser-Induced Primary Defect Formation in Optical Breakdown of NaCl //IEEEJ of Quantum Electronics. 1981. v. QE-17. № 10. p. 2034-2041.
13. Larson L.A., Oda T., Braunlich P., Dickinson J.T. Emission of Cl atoms from NaCl during  $V_K$ -center decomposition //Solid State Commun. 1979. v. 32. p. 347-351.

УДК 548.4:537.32

## ВОЗВРАТ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕДИ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ТЕРМОЭДС

Каролик А. С., Копылов В. И., Шарандо В. И.

*Институт прикладной физики НАНБ, Минск, Беларусь*  
[karolik@iapf.bas-net.by](mailto:karolik@iapf.bas-net.by)

Особенность свойств электропереноса состоит в том, что они чувствительны не только к структуре кристалла, но и к особенностям электронного энергетического спектра. Среди этих свойств наиболее изучена, с точки зрения влияния дефектов, электропроводность. Наименее изученным, однако гораздо более чувствительным и более информативным свойством, является термоэлектродвижущая сила (термоЭДС). В отличие от электропроводности, которая неизменно уменьшается при введении любых видов дефектов, термоЭДС реагирует на возмущения решетки вблизи дефекта не только величиной, но и знаком эффекта, при этом несет информацию не только о рассеивающей способности дефекта, но и о механизме рассеяния. Кроме того, термоЭДС проявляет достаточно высокую чувствительность и к упругим напряжениям. Это создает потенциальные возможности для использования термоэлектродвижущей силы в качестве инструмента для изучения и контроля структурных превращений в ходе различного вида механической и термической обработки металлов.

Однако применение термоЭДС в качестве метода контроля структурного состояния материала сдерживается, во многом, недостаточностью экспериментальных исследований влияния различного рода дефектов на термоэлектродвижущую силу металлов и сплавов. Ранние исследования влияния вида и степени пластической деформации на термоЭДС сводились к качественной оценке, связанной, в основном, с характером зависимости и знаком эффекта [1–4]. Нами впервые была предпринята попытка теоретических расчетов изменения термоЭДС на единицу плотности дислокаций и границ зерен с различным углом разориентировки для ряда металлов (одновалентных и некоторых переходных) [5–7], а также экспериментальной оценки этих характеристик [8, 9]. Результаты расчетов показали достаточно хорошее совпадение с результатами измерений. Было показано, например, что в благородных металлах (Cu, Ag, Au) вакансии и

высокоугловые границы зерен общего типа вносят отрицательный по знаку вклад в термоЭДС, а дислокации, малоугловые границы и высокоугловые границы специально-го типа создают положительный вклад в термоЭДС. В переходных металлах, таких как никель, платина и палладий и вакансии и дислокации создают эффект одного знака, положительный [9].

Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование возврата структуры микрокристаллической меди, полученной интенсивной пластической деформацией, в ходе изохронного отжига, сопровождающегося измерениями изменения термоЭДС, электросопротивления и твердости. Ставилась задача сравнить изменение этих свойств и выяснить возможность получения дополнительной информации об изменении структуры по измерениям термоэлектродвижущей силы.

### Методика и результаты измерений

В качестве объекта исследования были выбраны высокочистая бескислородная медь класса М06, содержащая 99,99%Cu (и не более 0,002% Al, 0,002% Pb, 0,002% Zn; 0,001% Sb; 0,001% Cr; 0,001% Sn; 0,00076% Fe;). Заготовки меди подвергались пластическому деформированию по технологии равноканального углового прессования (РКУП) в режиме В с числом циклов  $N = 8$  (с поворотом на угол  $\pi/2$  вокруг продольной оси после каждых двух проходов по каналу прессования). Угол пересечения каналов составлял  $90^\circ$ . Перед деформацией заготовки подвергались изотермическому отжигу в течение 1 часа при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Прессование осуществлялось при комнатной температуре со скоростью  $0,4\text{ мм/с}$  до истинных деформаций  $e = 2,8$ .

Полученный после РКУП брусок меди размерами  $20 \times 20 \times 120\text{ мм}^3$  прокатывался вхолдную на двухвалковом прокатном стане в 20 проходов на полосу толщиной 1 мм. Из прокатанной полосы вырезались образцы в виде полос шириной 4 мм и длиной 150 мм (для последующих электрических измерений). Кроме того, изготавливались пробные образцы той же ширины и толщины, но меньшей длины ( $\sim 20\text{ мм}$ ), которые отжигались в течение 1 часа при температурах 80, 100, 110, 120, 130, 150, 200, 250, 300, 400, 500 и  $600^\circ\text{C}$ . На этих образцах были проведены измерения твердости и исследования микроструктуры на оптическом (МКИ-2М) и растровом электронном микроскопе марки LEO 1455VP фирмы «Карл Цейсс». Средний размер фрагментов после РКУ-прессования был менее 1 мкм, после отжига при  $T = 400^\circ\text{C}$  средний размер зерен был близок к 10 мкм. В качестве примера на рис. 1 показана микроструктура меди после отжига при  $T = 400^\circ\text{C}$ . Минимальное расстояние между рисками шкалы на рис. 1 соответствует  $2,5\text{ мкм}$ .

Результаты измерений твердости по Виккерсу приведены на рис.2 (кривая 2), там же для сравнения представлены результаты измерения твердости на образцах меди после РКУ-прессования до прокатки (кривая 1). Представленные значения твердости получены усреднением по четырем измерениям в разных местах на поверхности образца, ошибка измерения твердости не превышала 5 %. Из результатов измерения твердости можно заключить, что отжиг до  $100^\circ\text{C}$  не вызывает существенного изменения твердости МК-меди, резкое падение твердости наблюдается в диапазоне  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ . Такое поведение твердости хорошо согласуется с результатами работы [10], выполненной на меди такой же чистоты.

Для проведения электрических и термоэлектрических измерений образцы дополнительно прокатывались до толщины  $0,5\text{ мм}$  (с целью повышения стабильности температурного градиента) и имели вид пластин с размерами  $210\text{ мм} \times 4,5\text{ мм} \times 0,5\text{ мм}$ . Образца подвергались изохронному отжигу при различных температурах, в диапазоне от  $60^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$ , с шагом по температуре около  $20^\circ\text{C}$  при низких температурах отжига (до  $200^\circ\text{C}$ ) и с шагом около  $40^\circ\text{C}$  при более высоких температурах. Термпары, установленные на разной глубине печи, позволяли контролировать однородность нагрева об-

разцов и вносить поправку на температуру комнаты. Колебания и градиент температуры в зоне размещения образца в процессе отжига не превышали 1,5%. Вместе с исследуемым образцом отжигался и свидетель для измерения твердости и исследования микроструктуры.

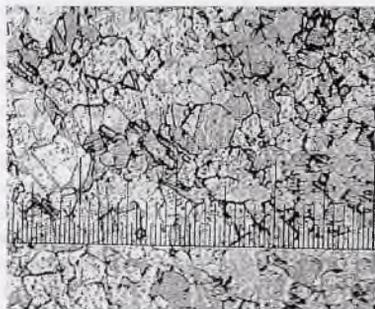


Рис. 1. Микроструктура меди после отжига при  $T = 400^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа – ОМ (x 250);

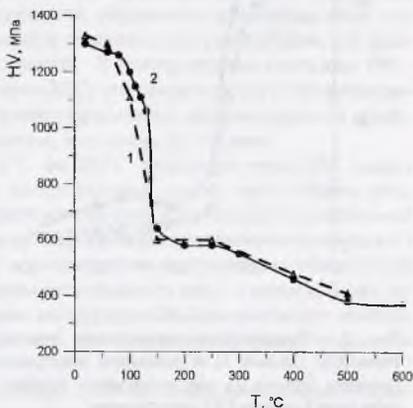


Рис.2. Температурная зависимость изменения твердости при изохронном отжиге (время выдержки 1 час): 1 – до прокатки; 2 – после прокатки.

ТермоЭДС измерялась дифференциальным методом относительно такого же образца (эталонного), предварительно отожженного в течение 1 часа при  $T = 400^{\circ}\text{C}$ . Это позволяло вести исследования в сравнении с материалом, максимально близким по структуре и свойствам к исследуемому, обеспечивая высокую чувствительность и минимальные погрешности. Соединение исследуемого и эталонного образцов осуществлялось в медном зажиме внутри массивного алюминиевого блока, который подвергался регулируемому нагреву. Свободные концы обоих образцов были соединены с медными проводами нановольтметра В2-38 внутри такого же алюминиевого блока, имевшего температуру окружающей среды. Между блоками с помощью терморегулятора поддерживалась постоянная разность температур  $\Delta T = 25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ . Измерения для каждого образца проводились по 4–6 раз, с поворотом его на  $180^{\circ}$  для усреднения возможных неоднородностей структуры по длине. ТермоЭДС измерялась с точностью 1нВ, погрешность измерений за счет температурных нестабильностей не превышала 5%.

Измерение удельного электросопротивления осуществлялось 4-х зондовым методом по падению напряжения на заданном участке образца при пропускании через него стабилизированного тока. Постоянный ток силой 0,5 А со стабильностью не хуже 0,1% подводился к концам образца. Падение напряжения измерялось на участке длиной 195 мм с помощью нановольтметра В2-38. Осуществление такой методики позволяло путем пересчета устранить влияние разницы в сечении образцов при высоких и низких температурах отжига (образование и отслоение окалины) и ошибки, вносимые за счет колебаниях температуры комнаты в разные дни и часы измерений.

По результатам измерений построены зависимости изменения термоЭДС и электросопротивления от температуры изохронного отжига (рис. 3).

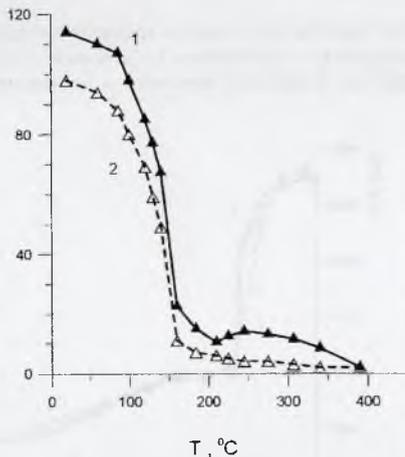


Рис. 3. Температурная зависимость изменения термоЭДС (кривая 1) и удельного электросопротивления (кривая 2) при изохронном отжиге для меди после 8 циклов РКУ-прессования.

100<sup>0</sup>C), (100–160<sup>0</sup>C), (160–250<sup>0</sup>C) и (250–400<sup>0</sup>C), в диапазоне температур от 160 до 250<sup>0</sup>C твердость практически не меняется. То есть 3-я область возврата электросопротивления (160–400<sup>0</sup>C) как бы структурируется и проявляет 2 области, имеющие разную скорость возврата твердости. Такая же особенность изменения твердости технически чистой меди наблюдается и в работе [11] в диапазоне от 200 до 250<sup>0</sup>C (более высокий температурный диапазон объясняется меньшей чистотой меди).

На кривой изменения термоЭДС с температурой уже можно выделить 5 характерных областей возврата термоэлектрических свойств, здесь диапазон (160–400<sup>0</sup>C) уже состоит из трех областей с разной скоростью и даже направлением изменения свойств, а именно (160–200<sup>0</sup>C), (200–250<sup>0</sup>C) и (250–400<sup>0</sup>C). Можно сделать вывод, что в области температур от 200 до 250<sup>0</sup>C происходит отжиг дефектов, дающих отрицательный вклад в термоЭДС меди, в то время как в остальных температурных областях отжигаются наведенные деформацией дефекты, вносящие положительный вклад в термоЭДС.

На основании температурной кривой возврата термоэлектрических свойств можно сделать следующие количественные и качественные выводы. Прежде всего, принимая во внимание величину наведенного термоэлектрического эффекта при РКУ-прессовании (112 нВ/К) и изменение термоЭДС на единицу плотности дислокаций в меди при комнатных температурах, равную  $0,9 \cdot 10^{-10}$  нВ см<sup>2</sup>/К [6, 9], можно сказать, что наведенная РКУ деформацией плотность дислокаций составляла величину не ниже, чем  $1,2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. (Отметим, что такого рода оценки по изменению электросопротивления менее точны в виду сильной зависимости сопротивления от температуры, причем, ТКС проявляет сильную зависимость от степени разупорядоченности металла.) Согласно оценкам Коттрелла, для меди пороговая плотность дислокаций, выше которой происходит перегруппировка атомов, и дислокация уже не может существовать, составляет  $(2,4 - 10,8) \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> [12]. Вероятно, локально такая высокая плотность дислокаций имеет место, вызывая фрагментирование металла, разворот фрагментов и образование мелкодисперсной зернограницной структуры.

### Обсуждение результатов

Сравнение поведения кривых на рисунках 2 и 3 позволяет сделать вывод, что до температуры 100<sup>0</sup>C и после температуры 250<sup>0</sup>C изменение как твердости, так и удельного электросопротивления и термоэлектродвижущей силы происходит достаточно медленно. Наиболее сильное изменение свойств наблюдается в диапазоне от 100 до 160<sup>0</sup>C. Это область начала рекристаллизационных процессов. На кривой изменения электросопротивления  $\Delta\rho(T)$  можно выделить 3 температурные области изменения свойств (20–100<sup>0</sup>C), (100–160<sup>0</sup>C) и (160–400<sup>0</sup>C), которые характеризуются разной скоростью возврата.

В температурной зависимости

возврата твердости  $HV(T)$  в том же

температурном диапазоне можно

выделить 4 таких области:

(20–

100<sup>0</sup>C), (100–160<sup>0</sup>C), (160–250<sup>0</sup>C) и (250–400<sup>0</sup>C),

в диапазоне температур от 160 до

250<sup>0</sup>C твердость практически не меняется.

То есть 3-я область возврата электросопротивления

(160–400<sup>0</sup>C) как бы структурируется и проявляет 2 области,

имеющие разную скорость возврата твердости.

Такая же особенность изменения твердости техниче-

ски чистой меди наблюдается и в работе [11] в диапазоне от 200 до 250<sup>0</sup>C

(более высокий температурный диапазон объясняется меньшей чистотой меди).

На кривой изменения термоЭДС с температурой уже можно выделить 5 характер-

ных областей возврата термоэлектрических свойств, здесь диапазон (160–400<sup>0</sup>C)

уже состоит из трех областей с разной скоростью и даже направлением изменения свойств,

а именно (160–200<sup>0</sup>C), (200–250<sup>0</sup>C) и (250–400<sup>0</sup>C). Можно сделать вывод, что в обла-

сти температур от 200 до 250<sup>0</sup>C происходит отжиг дефектов, дающих отрицательный

вклад в термоЭДС меди, в то время как в остальных температурных областях отжигаются

наведенные деформацией дефекты, вносящие положительный вклад в термоЭДС.

На основании температурной кривой возврата термоэлектрических свойств можно

сделать следующие количественные и качественные выводы. Прежде всего, принимая

во внимание величину наведенного термоэлектрического эффекта при РКУ-прессова-

нии (112 нВ/К) и изменение термоЭДС на единицу плотности дислокаций в меди при

комнатных температурах, равную  $0,9 \cdot 10^{-10}$  нВ см<sup>2</sup>/К [6, 9], можно сказать, что наве-

денная РКУ деформацией плотность дислокаций составляла величину не ниже, чем

$1,2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. (Отметим, что такого рода оценки по изменению электросопротивления

менее точны в виду сильной зависимости сопротивления от температуры, причем, ТКС

проявляет сильную зависимость от степени разупорядоченности металла.) Согласно

оценкам Коттрелла, для меди пороговая плотность дислокаций, выше которой проис-

ходит перегруппировка атомов, и дислокация уже не может существовать, составляет

Далее можно заключить, что до температуры  $200^{\circ}\text{C}$  происходит отжиг дислокаций и границ фрагментов, вносящих положительный вклад в термоЭДС. При этом, как показали результаты наших структурных исследований, до температуры  $100^{\circ}\text{C}$  размер фрагментов практически не меняется и остается на уровне  $< 1$  мкм, однако, термоЭДС хотя и медленно, но уменьшается. Поэтому можно полагать, что до  $100^{\circ}\text{C}$  происходит перераспределение дислокаций, снятие напряжений, образование дислокационных стенок, формирование более равновесных границ и очищение внутренних областей фрагментов от хаотически распределенных дислокаций. В температурном диапазоне  $100 - 200^{\circ}\text{C}$  происходит интенсивное падение термоЭДС, что свидетельствует об интенсивном отжиге дислокаций и неустойчивых границ фрагментов дислокационного происхождения. Размер зерен при этом увеличивается, в среднем, до 3–4 мкм.

В температурном диапазоне от  $200^{\circ}\text{C}$  до  $250^{\circ}\text{C}$  изменение термоЭДС меняет знак. Это означает, что происходит отжиг высокоугловых границ зерен общего типа, характеризующихся высокой степенью дилатации решетки и вносящих отрицательный вклад в термоЭДС меди. В этом диапазоне размер зерна увеличивается в среднем от 3 до 6 мкм. Далее, начиная с  $250^{\circ}\text{C}$ , наряду с высокоугловыми границами общего типа начинают отжигать и высокоугловые границы специального типа, а затем и более устойчивые малоугловые границы. Эти процессы конкурируют и локально могут доминировать те или иные из них, в зависимости от того, где возникают наиболее предпочтительные энергетические условия.

Настоящие выводы носят в определенной степени предположительный характер, так как основаны только на микроскопии структуры и термоэлектрических измерениях. Для более точного анализа необходимо было бы проведение электронно-микроскопических исследований в просвечивающем режиме с анализом разориентировок и типов границ, но мы не имели такой возможности. Тем не менее, можно заключить, что использование термоЭДС в качестве метода исследования позволяет получить дополнительную информацию о структурных изменениях в металлах к той, которую традиционно получают на основе измерения твердости и электросопротивления.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований (грант Ф06-240).*

#### Список литературы

1. Н. Ф. Кунин. Труды ЧИМЭСХ (1959) вып. 7, 302-308.
2. J. Polak. Czech. J. Phys. (1964) **V14**, 176-188.
3. С.Д. Герцикен, М.М. Новиков, В.С. Копань. Укр. физ. журн. (1959) 4, № 3, 293-298.
4. А.А. Лухвич. Влияние дефектов на электрические свойства металлов. – Мн., наука и техника, 1976.
5. А.С. Каролик. ФММ (1988) **65**, вып. 3, 463-470.
6. A.S. Karolik. J. Phys. : Condens. Matter (2001) **13**, 1093-1102.
7. A.S. Karolik. J. Phys. : Condens. Matter (2005) **17**, 3567-3574.
8. А.С. Каролик, А.А. Лухвич, В.И. Шарандо. ФММ (1993) **75**, 38-41.
9. А.С. Каролик, А.А. Лухвич, В.И. Шарандо. ФММ (2004) **98**, 25-28.
10. И.М. Макаров. Материаловедение (1999), № 9, 47-53.
11. Н.А. Ахмадесев, Р.З. Валиев, В.И. Копылов, Р.Р. Малоков. Металлы (1992), № 5, 96-101.
12. R. M. J. Cotterill. Phys. Lett. (1977) **60A**, 61-62.